

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-085100

(43)Date of publication of application : 26.03.2002

(51)Int.Cl.

C13K 13/00
B01J 3/00
B01J 27/10

(21)Application number : 2000-275442

(71)Applicant :

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY
FUKUOKA PREFECTURE
JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 11.09.2000

(72)Inventor :

SAKAKI TAKESHI
SHIBATA MASAO
SERI KEIICHI
INOUE YOSHIHISA
ISHIDA HITOSHI

(54) METHOD FOR SOLUBILIZING CELLULOSE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for converting cellulose into a water-soluble component containing water-soluble oligosaccharide and alcohol-fermentable monosaccharide useful as a functional food material by hydrolyzing a cellulosic resource in a short time under relatively mild condition to prevent the corrosion of the reactor.

SOLUTION: Powder of cellulose or cellulose-containing substance is hydrolyzed by bringing the powder into contact with pressurized hot water heated at 220-270° C in the presence of a lanthanoid ion supplying substance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3581868

[Date of registration]

06.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*English abstract
of Document 2)*

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-85100
(P2002-85100A)

(43) 公開日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 1 3 K 13/00		C 1 3 K 13/00	4 G 0 6 9
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	A
27/10		27/10	M

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-275442(P2000-275442)

(22) 出願日 平成12年9月11日 (2000.9.11)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(74) 上記1名の復代理人 100071825

弁理士 阿形 明

(71) 出願人 591065549

福岡県

福岡県福岡市博多区東公園7番7号

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(74) 上記2名の代理人 100071825

弁理士 阿形 明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロース可溶化方法

(57) 【要約】

【課題】 セルロース系資源を原料とし、反応器の腐食がなく、短時間で、かつ比較的温和な条件で加水分解することにより、機能性食品素材などとして有用な水溶性オリゴ糖類及びアルコール発酵可能な単糖類を含む、水可溶性成分に転化する方法を提供する。

【解決手段】 セルロース又はセルロース含有物質の粉末を、ランタノイドイオン供給物質の存在下、220～270℃に加熱された加圧熱水と接触させて加水分解する。

Document 2)

(JP-A-2002-85100)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロース又はセルロース含有物質の粉末を、ランタノイドイオン供給物質の存在下、220～270℃に加熱された加圧熱水と接触させて加水分解することを特徴とするセルロース可溶化方法。

【請求項2】 ランタノイドイオン供給物質が、ランタノイド金属のハロゲン化物又はトリフルオロメタンスルホン酸である請求項1記載のセルロース可溶化方法。

【請求項3】 加圧熱水と30～200秒間接触させる請求項1又は2記載のセルロース可溶化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、天然高分子化合物の中のセルロース又はセルロース含有物質を効率よく加水分解して、機能性食品素材として有用な水溶性オリゴ糖類及びヘキソースを含む水可溶性成分に転化する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】産業・家庭廃棄物には、セルロース成分その他の多量の天然高分子化合物が含まれているが、そのほとんどは再利用されずに廃棄されているのが実状である。しかしながら、これらの化合物は、貴重な化学原料やエネルギー資源となり得るものであり、これらを大量に処理して有効に利用するための技術の開発が望まれている。

【0003】ところで、代表的な天然高分子化合物であるセルロースは、グルコースが高次元に高分子化した化合物である。オリゴ糖は、単糖が複数個結合したもので、多糖に対して少糖ともいわれ、構成単糖の数が、通常2～6のものを指すが、最近では10以上のものもオリゴ糖ということがある。

【0004】オリゴ糖は、甘味性、保湿性、ビフィズス菌増殖性など種々な生理活性を有するため、機能性食品素材として注目されており、現在、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、マルトオリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、キシロオリゴ糖、大豆オリゴ糖などが実用に供されている。そして、これらのオリゴ糖類については、大豆オリゴ糖以外は、主として原料に酵素を作用させることによって製造されている。

【0005】一方、セルロースからアルコール発酵の可能な単糖類を生産する方法としては、例えば酸加水分解法、酵素分解法及び腐朽菌による分解法などが知られている。しかしながら、酸加水分解法においては、反応器の腐食や廃液処理の問題があり、また酵素や腐朽菌による分解法においては、セルロースの強固な結晶構造のため、糖化速度が極めて遅いという欠点がある。したがって、後者の方法においては、セルロースの結晶構造を緩めるため、前処理として爆砕処理や摩砕処理が検討されているが、この場合、過分解による糖の損失を生じたり、エネルギーを多量に消費しなければならないという

欠点がある。また、最近、上記問題点を解決するため超臨界状態若しくは亜臨界状態の水を用いてセルロースを加水分解処理し、単糖類のグルコースを生産する方法が提案されているが（特開平5-31000号公報、特開平10-327900号公報）、効率の点で問題があり、まだ実用化には至っていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、セルロース系資源を原料とし、反応器の腐食がなく、短時間で、かつ比較的温和な条件で加水分解することにより、機能性食品素材などとして有用な水溶性オリゴ糖類及びアルコール発酵可能な単糖類を含む、水可溶性成分に転化する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、セルロース又はセルロース含有物質を高い変換効率で、しかも迅速に可溶化させる方法を開発するために、鋭意研究を重ねた結果、これらを加圧熱水と接触させて加水分解する際に、触媒としてランタノイドイオンを存在させることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明は、セルロース又はセルロース含有物質の粉末を、ランタノイドイオン供給物質の存在下、220～270℃に加熱された加圧熱水と接触させて加水分解することを特徴とするセルロース可溶化方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明方法により可溶化しうる材料は、セルロース及びセルロース含有物質であるが、このセルロースは植物に由来するものであってもよいし、また動物や細菌に由来するものであってもよい。また、その構成グルコース単位数についても特に制限はなく、通常知られている2000～26000個の範囲のもののいずれも用いることができる。さらに、その構成グルコース単位の一部がエーテル化されたものや、エステル化されたものであってもよい。

【0010】次に、セルロース含有物質の例としては、セルロースを含有する木質や農業廃棄物を挙げることができる。

【0011】本発明方法においては、加水分解速度の向上をはかる必要上、これらの原料は粉末として用いられる。この粉末の粒径は、できるだけ小さい方が望ましいが、二次凝集物の生成や取り扱いやすさを考慮して10～200μm、好ましくは20～100μmの範囲が選ばれる。

【0012】本発明方法は、触媒としてのランタノイドイオンを供給しうる物質の存在下で行うことが必要である。このランタノイドイオンの存在により、セルロースの加水分解速度は著しく増大し、セルロース又はセルロ

ース含有物質の可溶化を短時間で行うことができる。

【0013】このランタノイドイオン供給物質としては、ランタノイド金属、例えばランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ホルミウム、トリウム、イッテルビウム、ルテチウムなどのハロゲン化物や塩化物が用いられる。このハロゲン化物としては、フッ化物や塩化物が、また水溶性塩としてはトリフルオロメタンスルホン酸塩、すなわちトリフラートが好ましい。

【0014】このランタノイドイオン供給物質は、原料のセルロースに基づき5〜50ミリモルの量で用いられるが、多くの場合10ミリモル以上においては、その可溶化は飽和状態に達する上に、これよりも量が多くなるとガス及び揮発性成分の生成が急上昇するので、この量としては10ミリモル程度が好ましい。

【0015】本発明においては、前記セルロース又はセルロース含有物質の粉末を触媒を含む加圧熱水と接触させ、加水分解することにより可溶化させる。この際、反応形式としては特に制限はないが、例えば固定床型反応器にセルロース又はセルロース含有物質の粉末を充填し、これに所定量の触媒を含む加圧熱水を連続的に通水して、セルロースを加水分解し、生成した可溶化物を熱水と共に系外へ流出させる形式や、セルロース又はセルロース含有物質と触媒と水からなるスラリーを連続的に反応器に流通させる形式が好適である。

【0016】この際、加圧熱水としては220〜270℃の温度に加熱されたものを用いることが必要である。この温度が220℃未満では、加水分解速度が遅すぎて実用的でないし、270℃を超えるとガス及び揮発性成分の生成量が多くなって、可溶性成分の生成量はそれほど増加せず、むしろ反応装置面やエネルギー消費面から経済的に不利となる。加水分解速度、可溶性成分の生成量及び経済性などを考慮すると、この加圧熱水の温度は240〜260℃の範囲が好ましい。

【0017】また、セルロース又はセルロース含有物質の粉末と加圧熱水の接触時間は、その中に存在するセルロースの分子量や結晶化度あるいは使用する触媒の種類によって異なるが、一般に加圧熱水の温度が高いほど短かくてよい。通常加圧熱水が250〜270℃の範囲であれば50〜180秒程度であり、これよりも温度が低ければ180秒よりも長くなるし、これよりも温度が高くなれば50秒よりも短くなるが、一般に30〜200秒の範囲内である。ただし、熱水を流通させる固定床型反応器を用いた場合、可溶性成分を反応系外に追い出すために、さらに数分間の通水が必要になる。

【0018】反応器から流出した熱水は、その中に含まれる可溶性成分の二次分解を抑制するために、直ちに冷却するのが望ましい。また、反応器内の圧力は、熱水が反応器内で液体状態を保持するように、反応温度の飽和蒸気圧以上に維持される。本発明方法により可溶化され

た成分中には、水溶性オリゴ糖類及び少量の単糖とフルフラールが含まれている。

【0019】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0020】実施例1

乾燥した微結晶セルロース（粒子径100〜120μm）0.5g、蒸留水3.0g、 $\text{LaCl}_3 \cdot 11.1\text{m}$ g（30μmol）をステンレス鋼製オートクレーブ（内容積6ml）に仕込み、窒素雰囲気下、250℃に加熱された塩浴中で振とうすることにより可溶化を行った。反応時間を30秒から300秒間の範囲内で変え、所定の反応時間経過後に、直ちに反応器を水浴（15℃）に入れて急冷し、反応を終結させた。内部温度のモニタリングは温度測定装置 DP-2MC（理化工業株式会社製）を用いて行った。反応後、反応器内のガスを排出したのち、内容物をビーカーに取り出し、ガラスフィルターを通してろ過し、ろ液を蒸発除去することにより水可溶性成分（WS）を収得し、収率（質量%）を求めた。次に、ガラスフィルターに残った水不溶性成分をメチルアルコール200mlで洗浄し、メチルアルコール可溶性成分（MS）とメチルアルコール不溶性成分（MI）を回収し、それぞれの収率（質量%）を求め、かつ質量損失量からガス及び揮発性成分（G）の収率（質量%）を計算した。この結果をグラフとして図1に示す。

【0021】比較例

実施例1で用いた $\text{LaCl}_3 \cdot 11.1\text{m}$ gを用いずに、実施例1の実験を繰り返した。この結果をグラフとして図2に示す。図1と図2を対比すれば分るように、触媒を添加した系（図1）では反応時間とともにメチルアルコール不溶性成分（MI）が減少し、反応時間180秒から240秒で最小値20質量%を示した。また、これにともなって水可溶性成分（WS）が増加し、180秒において56質量%となった。そして、180秒後に水可溶性成分（WS）が減少に転じると、メチルアルコール可溶性成分（MS）とガス及び揮発性成分（G）が増加した。触媒を添加しない系（図2）では反応時間が300秒においてもセルロースは13.3質量%しか分解されておらず、このことからランタノイドイオンの添加がセルロースの分解を促進していることが分る。ここで生成した水可溶性成分（WS）は、グルコース、セロビオースをはじめとする水溶性多糖類と、グルコースが変換して生成する5-ヒドロキシメチルフルフラール、5-ヒドロキシメチルフルフラールが加水分解して生成するレブリン酸である。水可溶性成分（WS）が最も多かった反応時間150秒における、それぞれの分解物生成量はセルロース仕込量に対して、グルコース5.8質量%、セロビオース0.2質量%、5-ヒドロキシメチルフルフラール19.2質量%、レブリン酸2.3質量%

であった。

【0022】実施例2

LiClの濃度を1~50ミリモルの範囲で変えた原料混合物を用い、塩浴の温度250℃、反応時間90秒間として、実施例1の実験を繰り返した。このときに得られる水可溶性成分(WS)、メチルアルコール可溶性成分(MS)、メチルアルコール不溶性成分(MI)、ガス及び揮発性成分(G)の収率(質量%)との関係をグラフとして図3に示す。この図から分るように、メチルアルコール不溶性成分(MI)は、触媒濃度の増大とともに急激に減少し、水可溶性成分(WS)は触媒濃度が多いほど多く生成するが、10mM以上で飽和状態に達した。一方、メチルアルコール可溶性成分(MS)はほとんど生成しないが、ガス及び揮発性成分(G)は触媒濃度が増大すると増加する。このことより、触媒量としては10mM程度が望ましいことが分る。

【0023】実施例3

塩浴温度を200~375℃の範囲で変え、触媒濃度10.0ミリモル、反応時間90秒において実施例1の実験を繰り返した。このときの塩浴温度と各成分の収率(質量%)との関係をグラフとして図4に示す。この図から分るように、メチルアルコール不溶性成分(MI)は225~275℃において急激に減少し、この温度領域*

*域においてセルロースの分解が進行している。また、メチルアルコール不溶性成分(MI)は275℃で極小値をとり、その後は増加する。一方、セルロースの分解により、水可溶性成分(WS)は増加し、250℃を極大にして、その後は減少する。水可溶性成分(WS)の減少に伴い、メチルアルコール可溶性成分(MS)とガス及び揮発性成分(G)は増加する。300℃以上では分解物の生成挙動に大きな変化は認められない。

【0024】

10 【発明の効果】本発明によると、酸加水分解の場合のような反応器の腐食なしに、セルロース又はセルロース含有物質を比較的低い温度及び短時間で効率よく水可溶化することができる。

【図面の簡単な説明】

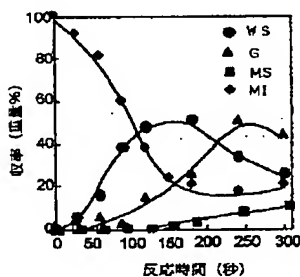
【図1】 本発明方法における反応時間と各成分の収率との関係を示すグラフ。

【図2】 触媒を用いない場合における反応時間と各成分の収率との関係を示すグラフ。

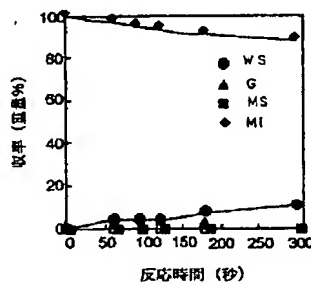
20 【図3】 本発明方法における触媒濃度と各成分の収率との関係を示すグラフ。

【図4】 本発明方法における反応温度と各成分の収率との関係を示すグラフ。

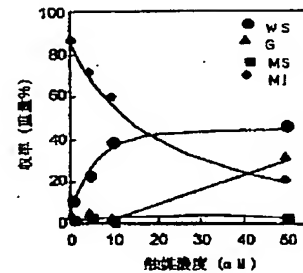
【図1】



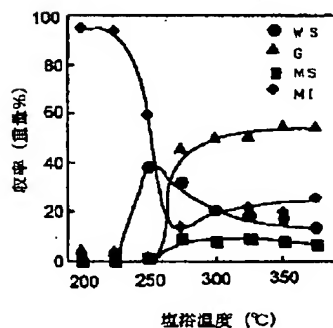
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 坂木 剛
佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工
業技術院九州工業技術研究所内
(72)発明者 柴田 昌男
佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工
業技術院九州工業技術研究所内
(72)発明者 世利 桂一
福岡県大川市大字上巻405番地の3 福岡
県工業技術センターインテリア研究所内

(72)発明者 井上 佳久
大阪府豊中市東泉丘4-3-5-1308
(72)発明者 石田 齊
大阪府豊中市新千里南町2-2-13-411
Fターム(参考) 4G069 AA02 BA21A BA36A BB08A
BB08B BC41A BC42A BC42B
BC43A BC44A BD11A BD12A
BD12B BD15A BE22A BE34A
CD10